



Beatriz do Brito Penha

Licenciada em Engenharia de Materiais

Soldadura Laser de Ti18Zr11Nb3Sn (at.%) liga com memória de forma para aplicações biomédicas

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Doutor João Pedro Oliveira, Professor
Auxiliar Convocado, DEMI FCT-UNL

Coorientador: Professor Doutor João Paulo Borges, Professor
Associado com Agregação, DCM FCT-UNL

Novembro de 2020



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Soldadura Laser de Ti18Zr11Nb3Sn (at.%) liga com memória de forma para aplicações biomédicas

Copyright © Beatriz do Brito Penha, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Para o meu avô César...

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Doutor João Pedro Oliveira, por ter permitido estudar algo do meu interesse, por estar sempre disponível para ensinar e esclarecer dúvidas e também por toda a paciência que demonstrou nestes últimos meses.

Ao Professor Doutor João Paulo Borges por ter sido o meu coorientador e por toda a disponibilidade que demonstrou ao longo dos anos e, em especial, destes últimos meses.

Ao Professor Hee Young Kim, da University of Tsukuba, no Japão, por ter cedido as amostras de material base e assim, permitiu a realização deste trabalho.

Ao Bernardo e ao Lourenço, que partilharam comigo o orientador e foram um apoio enorme. Obrigada por toda a ajuda que me deram e por todo o sofrimento que partilhamos juntos.

Ao meu curso, em geral, por me ter proporcionado momentos tão intensos nestes anos tão importantes da minha vida e por me terem feito guardar uma memória de uma vida académica bastante completa. Aos meus colegas de turma, um agradecimento mais especial, pelo companheirismo e pela ajuda ao longo de todo o meu percurso académico.

Às pessoas que começaram por serem colegas de curso e que rapidamente se tornaram amigos para a vida, Adriana Gonçalves, Inês Borba, Joana Rosa, João Duarte, Magda Ribeiro, Marta Santos, Pedro Sousa, Rita Pereira, Sara Gomes, Tomás Fernandes, obrigada por toda a ajuda que me deram, a nível pessoal e académico, por me terem ajudado a crescer e por todas as memórias que criámos.

À Raquel Fernandes, Raquel Marques, Rita Oliveira, Vânia Santos, por toda a amizade, apoio e conselhos que me deram.

Às Bias, as minhas amigas da vida, obrigada por serem quem são e por estarem sempre lá.

E por último e os mais importantes, aos meus pais, aos meus irmãos e aos meus avós, não há palavras possíveis para vos agradecer por estarem sempre presentes, por tudo aquilo que me proporcionaram e por todo o apoio e motivação que sempre me deram durante a minha vida e, em especial, nesta fase importante.

Resumo

Nos dias que correm, as ligas NiTi, devido às suas incomparáveis propriedades – efeito de memória de forma, superelasticidade, alta resistência ao desgaste, excelente trabalhabilidade na fase martensítica, resistência à fadiga e à corrosão – que as tornam tão difíceis de substituir, têm inúmeras aplicações nas indústrias, como por exemplo, na aeroespacial, automóvel, civil e biomédica.

A nível da indústria biomédica, começaram a surgir algumas questões quando foram identificados problemas cardíacos e células cancerígenas devido à toxicidade e ao efeito alérgico dos íons de níquel que são libertados no organismo humano pelas ligas NiTi, a longo prazo. Desta forma, foi necessário investigar uma alternativa para estas e, assim, surgiu a liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%).

Neste trabalho foi estudado o efeito da soldadura laser na liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%), caracterizando microestrutural e mecanicamente a amostras soldadas. Esta caracterização foi feita através das técnicas de Microscopia Eletrónica de Varrimento complementada pela Difração de Elétrons Retroespalhados, Difração de Raio-X, Ensaio de tração à fratura, Ensaio de ciclagem e avaliação de microdurezas. Deste estudo, a nível microestrutural, conclui-se que a soldadura altera o tamanho do grão e a textura. A nível mecânico, a soldadura afeta a ductilidade, a recuperação superelástica e as tensões de transformação, não tendo qualquer tipo de influência na capacidade do material absorver energia e na microdureza. No entanto, a amostra soldada apresenta excelentes propriedades mecânicas que possibilitam o seu uso em potenciais aplicações biomédicas.

Palavras-chave: Ligas com memória de forma, Superelasticidade, Soldadura laser Nd:YAG, Ligas de Titânio

Abstract

Nowadays NiTi alloys have countless applications on the industry sector, such as aerospace, automotive, civil and biomedical, due to their unparalleled properties – shape memory effect, pseudoelasticity, high-wear resistance, excellent workability in the martensitic phase and fatigue and corrosion resistance – make them so difficult to replace.

In the biomedical industry sector, some questions began to arise when cardiac problems and cancerous cells were identified due to the toxic and allergenic effect of nickel ions that are released into the human body by the long-term presence of NiTi alloys. Thus, to find an alternative to these alloys, the Ti18Zr11Nb3Sn (at.%) alloy appeared.

In this thesis work, was studied the effect of laser welding on the Ti18Zr11Nb3Sn (at.%) alloy, for further characterization of the microstructure and mechanical behavior of the welded samples. This characterization was done using Scanning Electron Microscopy complemented by Electron Backscatter Diffraction, by X-Ray Diffraction and by uniaxial tensile test, mechanical cycling tests and microhardness assessment. Trough these experimental trials it is concluded that the welding changes the grain size and the texture of it at a microstructural level. At a mechanical level, the welding processes affects the ductility, the pseudoelasticity recovery and the stress strain having no influence on the material's microhardness or ability to absorb energy. Nevertheless, the welded sample has excellent mechanical properties that make it feasible to use in biomedical applications.

Keywords: Shape memory alloys, Superelasticity, Laser welding, Titanium alloys

Índice Geral

Resumo.....	vii
Abstract	ix
Índice de Tabelas	xii
Índice de Figuras.....	xiii
Índice de Siglas e Acrónimos	xv
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivo	1
1.3 Estrutura.....	1
2 Estado d’Arte	3
2.1 Ligas com memória de forma	3
2.1.1 Liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%).....	5
2.2 Soldadura	6
2.2.1 Soldadura Laser.....	6
3 Materiais e Métodos	9
3.1 Materiais	9
3.2 Métodos	9
3.2.1 Caracterização microestrutural	10
3.2.2 Caracterização mecânica	10
4 Análise e Discussão de Resultados	11
4.1 Caracterização microestrutural.....	11
4.1.1 SEM/EBSD.....	11
4.1.2 Difração de Raio-X	12
4.2 Caracterização mecânica.....	13
4.2.1 Ensaio de tração à fratura	13
4.2.2 Ciclagem.....	15
4.2.3 Microdurezas	21
4.3 Comparação com a soldadura laser nas NiTi.....	22
5 Conclusões e Perspetivas Futuras	25
Referências	27
6 Apêndice	29

Índice de Tabelas

<i>Tabela 4.1</i> Valores da tensão máxima e da extensão irreversível acumulada para o primeiro e último ciclo, das duas amostras.....	17
<i>Tabela 4.2</i> Consequências da soldadura laser nas ligas NiTi e na liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%).....	22

Índice de Figuras

<i>Figura 2.1</i> Gráfico Extensão - Tensão - Temperatura, superelasticidade e efeito de memória de forma demonstrados	4
<i>Figura 2.2</i> Representação da soldadura e das três zonas do componente	6
<i>Figura 3.1</i> Representação esquemática do perfil do pulso	9
<i>Figura 4.1</i> Imagem SEM de uma amostra soldada	11
<i>Figura 4.2</i> Resultado EBSD da amostra soldada e mapa de orientação	12
<i>Figura 4.3</i> Difractograma da zona de material base (MB) e da zona de fusão (ZF) de uma amostra soldada.....	13
<i>Figura 4.4</i> Gráfico Tensão em função da Extensão dos ensaios de tração para a amostra de material base (MB) e para a amostra de material soldado (MS)	14
<i>Figura 4.5</i> Imagens SEM de uma das faces resultantes da fratura do ensaio de tração da amostra soldada.....	15
<i>Figura 4.6</i> Gráfico Tensão-Extensão com os ciclos principais da amostra de material base.....	16
<i>Figura 4.7</i> Gráfico Tensão-Extensão com os ciclos principais da amostra de material soldado.....	16
<i>Figura 4.8</i> Representação dos parâmetros para um ciclo modelo	17
<i>Figura 4.9</i> Gráfico Energia Absorvida em função dos ciclos para a amostra de material soldado (MS) e para a amostra de material base (MB)	18
<i>Figura 4.10</i> Gráfico Extensão Irrecuperável Acumulada em função dos ciclos para a amostra de material soldado (MS) e para a amostra de material base (MB)	19
<i>Figura 4.11</i> Tensão máxima em função dos ciclos para a amostra de material soldado (MS) e para a amostra de material base (MB)	20
<i>Figura 4.12</i> Gráfico da Tensão Mínima antes da recuperação elástica da austenite em função dos ciclos para a amostra de material soldado (MS) e para a amostra de material base (MB).....	21
<i>Figura 4.13</i> (a) Mapa de microdurezas; (b) Valores médios da microdureza em função da posição	22
<i>Figura 6.1</i> Gráfico Tensão em função da Extensão do ensaio de tração da amostra de material base	29
<i>Figura 6.2</i> Gráfico Tensão em função da Extensão do ensaio de tração da amostra de material soldado	29

Índice de Siglas e Acrónimos

A _f	Temperatura de fim de transformação austenítica
DRX	Difração de Raio-X
EBSD	<i>Electron Backscatter Diffraction</i> (Difração de Elétrons Retroespalhados)
MB	Material Base
M _f	Temperatura de fim de transformação martensítica
M _s	Temperatura de início de transformação martensítica
MS	Material Soldado
SE	<i>Superelasticity</i> (Superelasticidade)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrónica de Varrimento)
SMA	<i>Shape Memory Alloys</i> (Ligas com Memória de Forma)
SME	<i>Shape Memory Effect</i> (Efeito de Memória de Forma)
ZF	Zona de fusão
ZTA	Zona termicamente afetada

1 Introdução

1.1 Motivação

As ligas com memória de forma são materiais funcionais que, devido às suas características, têm sido cada vez mais estudadas e desenvolvidas para várias aplicações. Apesar do grande desenvolvimento de vários tipos de ligas com memória de forma, as ligas Níquel-Titânio continuam a ser as mais utilizadas e estudadas, nos dias de hoje.

Este trabalho surgiu como continuação da investigação da possível substituição das NiTi por parte da liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%), na indústria biomédica. Esta necessidade de encontrar uma alternativa às NiTi surgiu após a descoberta de efeitos negativos devido à libertação de iões de Ni no organismo. Assim, a liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%) foi desenvolvida para desempenhar o papel das ligas NiTi na indústria biomédica e, por isso, o conhecimento desta deve ser aprofundado.

1.2 Objetivo

A investigação realizada nesta dissertação teve como principal objetivo aprofundar os conhecimentos da liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%), através do estudo dos efeitos da soldadura laser. Este estudo foi elaborado mediante caracterização microestrutural e mecânica de amostras soldadas. Para isso, recorreu-se a técnicas como SEM, EBSD, DRX e efetuaram-se ensaios de tração à fratura, ensaios de ciclagem e avaliação de microdurezas.

1.3 Estrutura

Este documento apresenta uma estrutura constituída por 6 capítulos, sendo estes Introdução, Estado d'Arte, Materiais e Métodos, Análise e Discussão de Resultados, Conclusões e Perspetivas Futuras e, por fim, Anexos.

Na Introdução, são apresentados três subcapítulos: a Motivação, onde são apresentadas as razões para a realização deste trabalho; os Objetivos do estudo desenvolvido; e a Estrutura, onde é descrita a disposição do documento.

O Estado d'Arte é o segundo capítulo e é onde são introduzidos conceitos importantes para a compreensão do tema e onde é feito um enquadramento geral sobre aquilo que já foi feito e estudado anteriormente.

No terceiro capítulo, subdividido no subcapítulo Materiais e noutro subcapítulo Métodos, estão descritos os processos de produção da liga e das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas, assim como os seus parâmetros.

A Análise e Discussão de Resultados é o capítulo mais extenso pois é onde se apresenta os resultados obtidos e se efetua o estudo ainda não documentado na literatura.

O quinto capítulo denomina-se Conclusões e Perspetivas Futuras e, assim como o nome sugere, é o capítulo onde é apresentado um resumo do trabalho dos resultados obtidos e as conclusões destes. Também são indicadas algumas sugestões que poderiam ser interessantes de realizar para aprofundar o conhecimento sobre a liga Ti₁₈Zr₁₁Nb₃Sn (at.%).

Este documento termina com os Apêndice onde se encontram informações secundárias.

2 Estado d'Arte

2.1 Ligas com memória de forma

As ligas com memória de forma (em inglês, *shape memory alloys* – SMA) foram descobertas, em 1932, por Arne Ölander [1]. No entanto, o efeito de memória de forma foi introduzido por Vernon, em 1941 [2]. Apenas em 1962, William Buehler e Frederick Wang, através das ligas Níquel-Titânio, reconheceram o valor do efeito de memória de forma [3,4]. Estas ligas possuem interessantes propriedades, como por exemplo, efeito de memória de forma, superelasticidade, alta resistência ao desgaste, excelente trabalhabilidade na fase martensítica, resistência à fadiga e à corrosão [5,6].

As ligas com memória de forma são materiais funcionais que, apesar do seu nome, apresentam sempre duas propriedades: efeito de memória de forma (*shape memory effect* – SME) e superelasticidade (*superelasticity* – SE). Estas estão associadas à reversibilidade cristalográfica da transformação martensítica [5], que é a base do comportamento característico das SMA [7]. As ligas com memória de forma apresentam duas fases cristalinas distintas, uma fase de alta temperatura designada austenite e outra fase de baixa temperatura, a martensite.

Superelasticidade

A superelasticidade ocorre quando é aplicada tensão num material em fase austenítica estável. Com o aumento da tensão aplicada, o material vai deformar-se elasticamente e, quando a tensão atingir um determinado valor, dá-se a transformação martensítica induzida por tensão, onde a austenite passa a martensite maclada e, instantaneamente, esta transforma-se em martensite desmaclada. Posteriormente, continuando a aumentar a tensão aplicada, a martensite totalmente desmaclada vai sofrer deformação elástica. Caso a tensão provoque deformação plástica, o material não recuperará na totalidade. Ao deixar de aplicar tensão a transformação inversa ocorrerá. Primeiramente, a martensite desmaclada vai recuperar a transformação elástica e, em seguida, essa martensite vai se transformar em austenite. Quando o material for totalmente austenítico, recupera a deformação elástica inicial.

Efeito de memória de forma

O efeito de memória de forma é a capacidade de um material retomar uma forma ou dimensão previamente definido quando sujeito a um ciclo térmico e mecânico apropriado. Este efeito pode só ocorrer no aquecimento, sendo assim designado memória de forma

simples, em inglês, *one-way shape memory effect*, ou pode ocorrer durante o arrefecimento também, tendo-se o efeito de memória duplo (*two-way shape memory effect*).

Para o efeito de memória de forma ocorrer, o material tem de estar totalmente na fase martensítica. Ou seja, um material autêntico é arrefecido abaixo de M_f (temperatura de fim de transformação martensítica) e, ocorre a transformação de fase para martensite maclada. Ao aplicar-se tensão, igualmente ao que acontece no efeito de superelasticidade, a martensite maclada passa a martensite desmaclada. Esta vai sofrer uma deformação elástica. Mais uma vez, se ocorrer a deformação plástica, o material não recuperará na totalidade. A deformação elástica vai ser recuperada ao libertar a tensão aplicada e, a forma inicial só é atingida quando o material é aquecido acima de A_f (temperatura de fim de transformação austenítica), ou seja, quando a fase austenítica for a fase estável.

As duas propriedades acima mencionadas podem ser observadas na *Figura 2.1*.

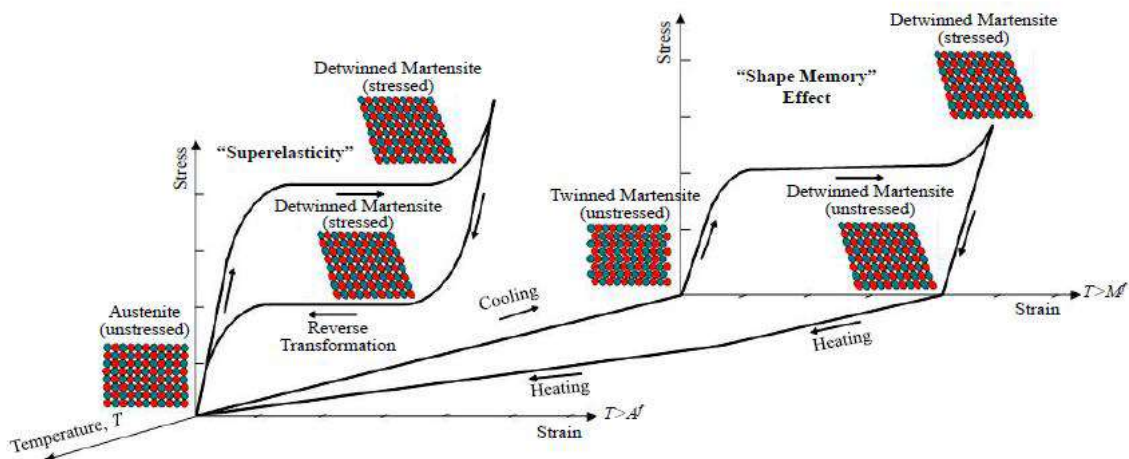


Figura 2.1 Gráfico Extensão - Tensão - Temperatura, superelasticidade e efeito de memória de forma demonstrados [8]

As ligas com memória de forma, nomeadamente as ligas NiTi, devido às suas características, têm aplicações em variadíssimas áreas, como por exemplo, indústria biomédica, indústria automóvel, indústria aeroespacial e indústria civil [7,9,10]. Quanto à indústria biomédica, são utilizadas para a produção de arames ortodônticos, extensores cardíacos, próteses ortopédicas, agafos para redução de fraturas, fios guia, entre outros [5,11,12].

2.1.1 Liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%)

As ligas de Ti-Zr-Nb-Sn surgiram como potenciais substitutas das ligas NiTi, a nível biomédico.

Como dito anteriormente, as ligas NiTi têm excelentes propriedades superelásticas e mecânicas para aplicações biomédicas, nomeadamente, o módulo de Young próximo ao do osso (10 – 30 GPa) [6,13]. No entanto, a possível libertação de iões de Ni para o organismo pode causar problemas cardíacos ou até mesmo cancro, devido ao seu efeito alérgico e tóxico [12,14–16].

Assim sendo, a procura pela alternativa às NiTi iniciou-se com o estudo de várias ligas, sendo as tipo β de Ti-Nb as que atraíram mais atenções. Apesar de possuírem uma baixa extensão de recuperação (ou seja, na transformação martensítica, há uma baixa distorção reversível da estrutura) [12], apresentam a capacidade de melhorar as propriedades superelásticas através de tratamentos termo-mecânicos [12]. Para melhorar as propriedades e tornar uma solução mais viável para o objetivo pretendido, Y.L.Hao e os seus colaboradores reduziram a percentagem atômica de Nb, o que levou a um aumento da recuperação de transformação, e, como substituinte, a adição de Zr pois aumenta mais eficazmente a recuperação de transformação [12] e também diminui as temperaturas de transformação martensítica e inversa [13]. A presença de Sn estabiliza a fase β , logo diminui a temperatura M_s (temperatura de início de transformação martensítica). Também está demonstrado que Zr e Sn tendem a aumentar o parâmetro de rede da fase β (estrutura cúbica de corpo centrado) e, na fase α'' (estrutura ortorrômbica) [16], aumentar o parâmetro de rede a' , diminuindo b' e c' [14].

Em 2015, Jie Fu e os seus colaboradores demonstram que a liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%) apresenta uma única fase mãe, à temperatura ambiente, fase austenítica, com uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, que, através de transformação martensítica, transforma-se numa estrutura cristalina ortorrômbica, fase α'' [12]. Nos resultados obtidos, esta liga exibiu uma excelente superelasticidade, com uma extensão de recuperação de 6% [12,17], uma excelente estabilidade nos ciclos mecânicos, com uma grande extensão de recuperação e histerese. A nível biológico, a liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%) demonstrou ser citocompatível pois apresentou um bom crescimento celular em contacto com fibroblastos murinos L929, osteossarcoma humano SaOs-2 e célula endotelial da veia umbilical humana HUVEC.

2.2 Soldadura

A soldadura é um processo bastante útil para a produção e manutenção de componentes industriais numa escala diversificada, para diferentes meios. Consiste na união permanente entre materiais, sob condições controladas [18]. Esta técnica é utilizada para a obtenção de geometrias complexas visto que se trata de um processo sumativo. As juntas obtidas são permanentes e, geralmente, têm valores de resistência superiores aos do material base [19]. A soldadura não deverá afetar e/ou limitar as aplicações dos materiais em causa e o objetivo é minimizar os danos causados.

Este processo provoca uma alteração da microestrutura, na zona de fusão, uma vez que envolve alterações térmicas que levarão à fusão do material e posterior solidificação. Assim sendo, as amostras soldadas, possuindo uma simetria pela zona de fusão considerando o centro do cordão de soldadura, terão três zonas distintas: o material base – zona que não tem qualquer tipo de alteração; a zona termicamente afetada – zona que, como o nome indica, é afetada devido ao calor necessário fornecer para a fusão; zona de fusão. A figura abaixo representa as três zonas.

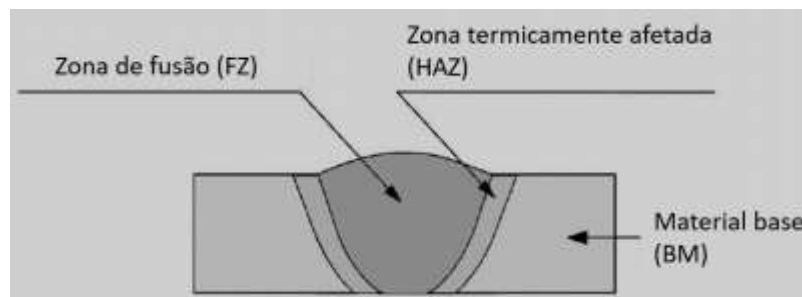


Figura 2.2 Representação da soldadura e das três zonas do componente

2.2.1 Soldadura Laser

Uma das formas de soldar é através de um feixe laser. A soldadura laser baseia-se na fusão dos materiais, sem necessidade de vácuo, onde a zona termicamente afetada é bastante reduzida, comparada aos outros tipos de soldadura. Este tipo de soldadura apresenta vantagens como a utilização de um baixo comprimento de onda, baixa entrega térmica, alta densidade energética, monocromaticidade, zona termicamente afetada reduzida e reprodutibilidade [7].

Existem três tipos de laser para soldar, CO_2 , Nd:YAG e lasers de fibra ótica, podendo estes serem utilizados em modo pulsado ou contínuo. O modo pulsado é mais adequado para soldadura em fios ou em componentes de reduzida espessura enquanto o modo

contínuo é utilizado para componentes mais espessos. Os parâmetros, como o comprimento de onda do laser, a potência e o modo, velocidade de soldadura, distância focal e posição, gás de proteção e o caudal, são ajustáveis consoante o pretendido [7].

Neste estudo, a amostra será soldada através de laser Nd:YAG, apresentado em 1961, por Johnson [19], em modo pulsado.

Devido ao recente desenvolvimento da liga em estudo, na literatura atual não está presente qualquer tipo de trabalho realizado de soldadura na liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%). Desta forma, poderá inferir-se à cerca do seu comportamento segundo os estudos já realizados para soldadura laser em ligas NiTi, uma vez que são ligas com memória de forma e, também por alguns estudos realizados para avaliar o efeito de tratamentos térmicos em ligas da mesma família, Ti-Zr-Nb-Sn.

Soldadura Laser nas SMA

Na literatura, para a aplicação em causa, a soldadura laser é descrita como a melhor técnica para as ligas NiTi visto que minimiza a ZTA e assim preserva a superelasticidade e o efeito de memória de forma [7,20]. As zonas ZTA e ZF podem deixar de ser apenas austenite, como o material base, e passam a coexistir as duas fases [9], martensite e austenite, o que afeta o comportamento mecânico da liga [9] pois a extensão nessas zonas é afetada através da extensão irrecuperável acumulada na fase de baixa temperatura.

A soldadura altera a microestrutura das ligas, devido ao calor. Assim sendo, a ZF pode apresentar uma microestrutura dendrítica (que ocorre quando há elementos com diferentes pontos de fusão), planar ou celular ou ainda a combinação destas [7]. Quanto à ZTA, pode apresentar formação de intermetálicos, crescimento de grão e recristalização. Geralmente, a formação de intermetálicos prejudica as propriedades mecânicas devido à sua fragilidade. Resumindo, a soldadura pode originar uma grande diferença microestrutural que pode causar uma diminuição das propriedades mecânicas da junta. A diferença térmica das diferentes zonas da amostra também vai levar à criação de tensões residuais. Ou seja, como a temperatura é mais elevada quanto mais próximo for o ponto da amostra ao feixe laser, a extensão e contração vai ser diferente nas três zonas e isso vai provocar as tensões residuais [7].

Quanto às ligas da família Ti-Zr-Nb-Sn, está demonstrado que a temperatura causa o crescimento de grão [15], o que conduz à perda das propriedades mecânicas, incluindo a superelasticidade.

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

O material base utilizado neste trabalho consiste numa liga de Titânio, Zircônio, Nióbio e Estanho. Produziu-se um lingote de Ti-18Zr-11Nb-3Sn (at.%), posteriormente laminado a frio, resultando numa placa com cerca de 0,6 mm de espessura, com uma taxa de redução de 95 %. As amostras sofreram também um tratamento de solubilização a 900 °C, durante 30 minutos, seguido de têmpera.

A soldadura foi realizada com o sistema de laser pulsado Nd:YAG AMiyachi Unitek LW50A. O laser utilizado apresenta um comprimento de onda de 1064 nm, um tamanho de feixe de 700 μm e uma sobreposição entre pontos consecutivos de 25 %. O perfil do pulso imposto encontra-se esquematizado na *Figura 3.1*, onde a potência de pico foi de 2 kW. A energia por pulso foi de 16 J e a soldadura foi realizada a 1 pulso/segundo. Árgon foi utilizado como gás de proteção, com um caudal de 0,57 m³/h.

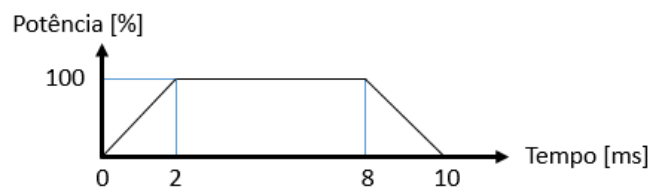


Figura 3.1 Representação esquemática do perfil do pulso

Após a soldadura, as amostras foram cortadas por eletroerosão, com uma geometria em “dog bone”, de secção reduzida $20 \times 1 \times 0,6$ mm.

3.2 Métodos

Os métodos de caracterização realizados têm como objetivo estudar e avaliar o efeito da soldadura a laser na microestrutura e nas propriedades mecânicas do material.

3.2.1 Caracterização microestrutural

As amostras foram caracterizadas microestruturalmente através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM), recorrendo ao JEOL JSM-IT300. Sendo esta técnica complementada por EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*).

Difração de raios-X utilizando radiação de sincrotrão foi realizada no sincrotrão Petra III do DESY. Uma energia de 87,1 KeV e um comprimento de onda de 0,14235 Å foram utilizados, o que permitiu trabalhar em modo de transmissão. Esta técnica foi realizada apenas numa amostra de material soldado, com um espaçamento de 100 µm entre medições consecutivas, garantindo assim a análise completa da amostra, abrangendo as três regiões (material base, zona termicamente afetada e zona de fusão) anteriormente referidas.

3.2.2 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica foi efetuada através de três técnicas distintas.

Primeiramente, através da máquina Shimadzu AG-50kNG realizaram-se ensaios de tração até à fratura em duas amostras, uma de material base e outra de material soldado. Os ensaios decorreram à temperatura ambiente, a uma velocidade de deslocamento do travessão de 0,25 mm/min. As superfícies de fratura de ambas as amostras foram observadas no SEM Hitachi TM 3030Plus Tabletop.

Ensaios de ciclagem foram igualmente realizados no equipamento Shimadzu AG-50kNG. Cada amostra foi sujeita a 100 ciclos de carga e descarga. Na carga houve um controlo da extensão, onde cada ciclo foi limitado a uma extensão máxima de 5 %. Na descarga controlou-se a força e os ciclos foram limitados a uma força mínima de zero Newton.

Concluiu-se esta caracterização através da medição de microdurezas, pelo ensaio de Vickers, numa amostra de material soldado. Foram realizadas 93 medições, distribuídas por 3 linhas ao longo de toda a amostra, com um espaçamento entre indentações resultantes de 150 × 150 µm. A carga utilizada em cada indentação foi de 0,3 kg.

4 Análise e Discussão de Resultados

4.1 Caracterização microestrutural

4.1.1 SEM/EBSD

Nas técnicas SEM e EBSD, apenas foi utilizada uma amostra soldada, uma vez que, através desta, também é possível analisar o material base.

Mediante a imagem obtida por SEM, *Figura 4.1*, verifica-se a obtenção de uma junta sem defeitos e com uma penetração completa. A zona de material base e a zona de fusão podem ser distinguidas pelas diferentes microestruturas que apresentam. Não se verifica a existência de zona termicamente afetada devido ao tratamento térmico de alta temperatura realizado no material base antes da soldadura, já que este promove as mudanças microestruturais [7,21–23].

O material base apresenta um grão grosseiro equiaxial, com um tamanho médio de 60 μm . Contrariamente, a zona de fusão subdivide-se em duas regiões com diferentes tipos de grão por consequência do diferente escoamento do calor da zona de fusão, ou seja, o material que é atingido pelo centro do feixe é submetido a uma temperatura mais elevada. Desta forma, a região mais distante do centro é constituída por grãos colunares, cujo crescimento é iniciado a partir do MB em direção ao centro da zona de fusão, com um tamanho médio de 150 μm . De referir que o mesmo já foi reportado na liga com memória de forma CuAlMn [21]. A microestrutura com grãos colunares e equiaxiais forma-se devido à elevada taxa de arrefecimento e gradiente térmico, característico da soldadura laser [21]. A outra região central é composta por grãos mais refinados – 30 μm – com uma estrutura aleatória, como se verá mais à frente.

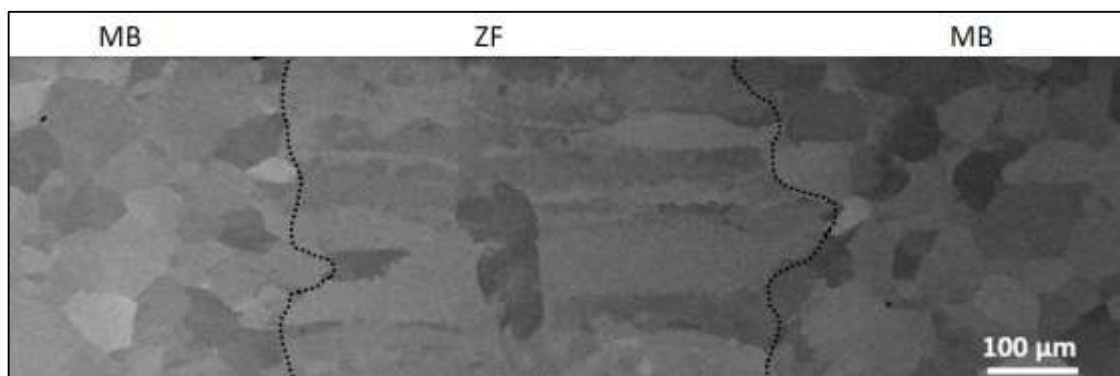


Figura 4.1 Imagem SEM de uma amostra soldada

A técnica do EBSD fornece informação acerca da orientação dos grãos. Através destes resultados, ilustrados na *Figura 4.2*, verifica-se uma zona de material base onde os grãos tendem a estar orientados na direção (110). Na zona de fusão, verifica-se que os grãos colunares crescem na direção preferencial do material base, enquanto que a região mais central da zona de fusão é constituída por grãos com uma orientação preferencial de (100). A existência de grãos com diferentes orientações vai provocar uma alteração na textura da amostra. O controlo da textura é primordial para a obtenção de uma maior recuperação superelástica, uma vez que a transformação da austenite para martensite é altamente anisotrópica [12]. Desta forma, é esperado que a amostra MS apresente uma recuperação superelástica inferior à amostra MB pois o material base foi desenvolvido de forma a maximizar essa propriedade.



Figura 4.2 Resultado EBSD da amostra soldada e mapa de orientação

4.1.2 Difração de Raio-X

Os resultados obtidos das várias medições realizadas ao longo de uma amostra soldada não apresentam diferenças significativas. Desta forma, na *Figura 4.3*, estão apresentados dois resultados representativos, um da zona de material base e um da zona de fusão.

Analisando as curvas, verificou-se que ambas as zonas possuem apenas uma fase, a fase austenítica, contrariamente ao que acontece nas ligas NiTi, na zona de fusão coexistem austenite e martensite [7,9]. A presença de martensite à temperatura ambiente na ZF faria com que a liga perdesse algumas das suas propriedades, nomeadamente, a superelasticidade [9,14]. Assim sendo, os efeitos do processo de soldadura laser limitam-se à redução da intensidade dos picos e à alteração na textura, o que está em concordância com os resultados de EBSD.

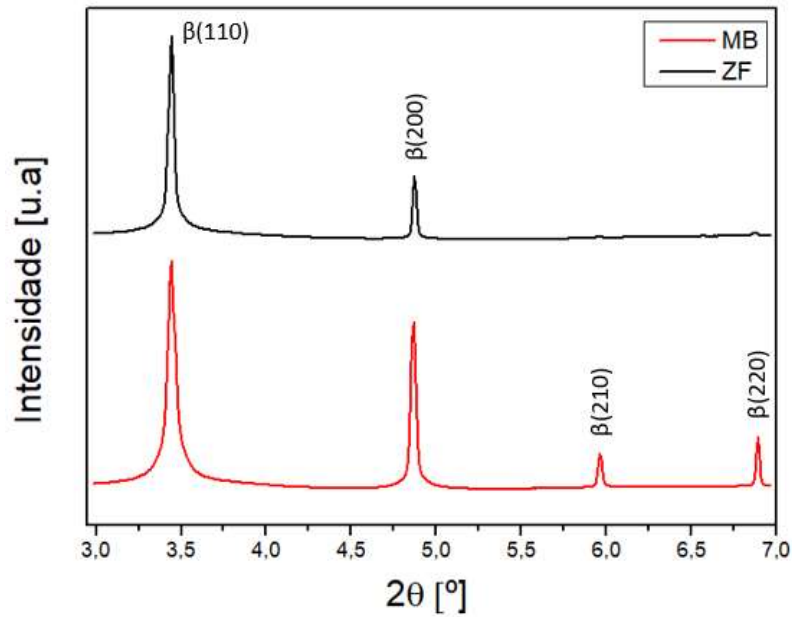


Figura 4.3 Difratoograma da zona de material base (MB) e da zona de fusão (ZF) de uma amostra soldada

4.2 Caracterização mecânica

4.2.1 Ensaio de tração à fratura

Os ensaios de tração foram realizados a uma amostra de material base e a uma amostra de material soldado. Mais uma vez, a amostra MB é utilizada como referência para o estudo do efeito da soldadura laser no material.

Dos dois ensaios, obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 4.4. Os gráficos individualizados encontram-se nos Anexos para uma melhor apreciação.

Observando as curvas, é visível, para cada amostra, quatro etapas distintas. Primeiramente, ocorre a deformação elástica da austenite até aos 300 MPa, aproximadamente. Em seguida, dá-se a transformação da austenite em martensite desmaclada, induzida por tensão. Esta etapa decorre entre os 300 MPa e os 450 MPa. Uma vez que o material já se encontra totalmente martensítico, a martensite desmaclada deforma-se elasticamente, até aos 575 MPa. Posteriormente, dá-se a deformação plástica da martensite desmaclada. A amostra MB tem uma maior capacidade de deformar a martensite enquanto a amostra MS perde essa capacidade. Esta diminuição da superelasticidade é consequência da alteração da orientação preferencial numa zona da amostra, como visto nos resultados das técnicas de EBSD e DRX, como acontece noutras ligas com memória de forma, como é o caso das ligas NiTi [9] das ligas CuAlMn [23], e das próprias ligas TiNb [12].

A amostra MB apresenta uma tensão máxima de 624 MPa e um alongamento à fratura de 20,5 % enquanto a amostra MS apresenta uma tensão máxima de 616 MPa e um alongamento à fratura de 12,5 %. Comparando as duas curvas, observa-se uma proximidade na tensão de fratura das duas amostras, contrariamente à extensão de fratura destas. Isto significa que a resistência do material não é afetada pela soldadura, mas sim a ductilidade. Para as ligas NiTi, já foi reportado que o laser em modo pulsado pode gerar a formação de deslocamentos no material e provocar uma diminuição da ductilidade da junta, em comparação ao MB [7]. Tal perda da ductilidade na amostra soldada também pode ser justificada com a microestrutura da ZF. Enquanto que no MB a microestrutura está desenvolvida para maximizar o comportamento mecânico, o mesmo não aconteceu na amostra soldada. O facto da amostra soldada ter fraturado no cordão de soldadura que é constituído por grão orientado preferencialmente na direção (100) pode assim justificar a reduzida ductilidade da junta em comparação com o MB.

Ainda é possível observar uma ligeira superioridade da curva correspondente à amostra MS. Como visto na caracterização das microestruturas anteriormente apresentadas, a zona de fusão possui uma região onde os grãos são mais finos em comparação com os grãos do material base. A tensão necessária para iniciar a transformação martensítica é superior na amostra MS uma vez que grãos mais finos implicam mais limites de grão que, por sua vez, inibem o escorregamento entre os grãos [23].

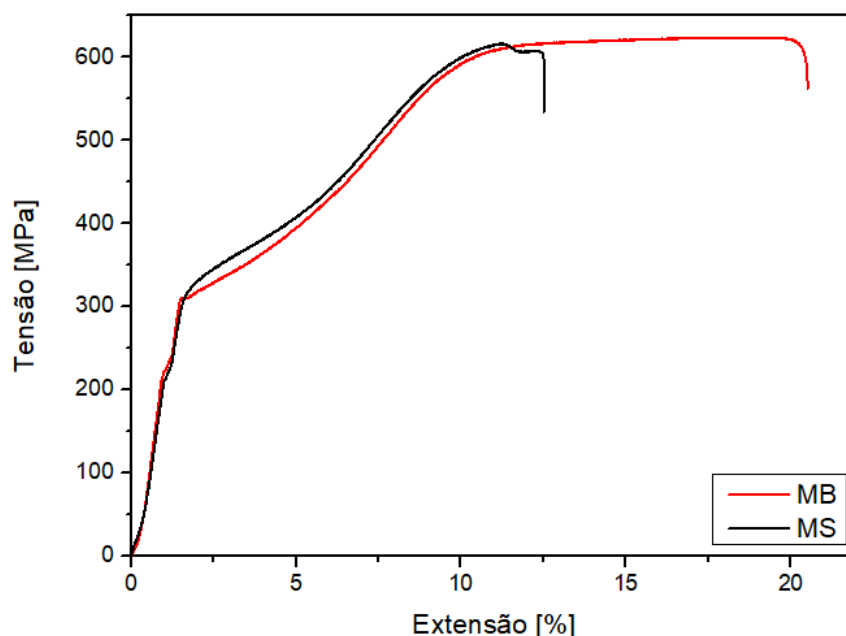


Figura 4.4 Gráfico Tensão em função da Extensão dos ensaios de tração para a amostra de material base (MB) e para a amostra de material soldado (MS)

Segundo os resultados do ensaio de tração, a amostra MS fraturou ductilmente.

A fratura dúctil ocorre após uma grande deformação plástica entre a formação da fissura e a propagação desta. Em primeiro lugar, após o início do *necking*, formam-se pequenas cavidades ou microvazios, no interior da secção transversal. Em seguida, a deformação continua e os microvazios crescem, juntam-se e coalescem para formar uma fissura. A fissura continua a propagar-se na direção transversal à solitação aplicada e, por fim, ocorre a fratura do material [24].

A fratura da amostra soldada ocorreu na zona de fusão e, por isso, as superfícies de fratura foram analisadas através do SEM. A *Figura 4.5* apresenta esses resultados. Desta forma, é possível visualizar inúmeras cavidades que são características de fraturas dúcteis [21,24–26]. Cada cavidade é consequência de um microvazio formado no processo de fratura [24]. As conclusões retiradas da análise dos resultados SEM confirmam o que tinha sido observado anteriormente através da curva característica obtida nos ensaios de tração.

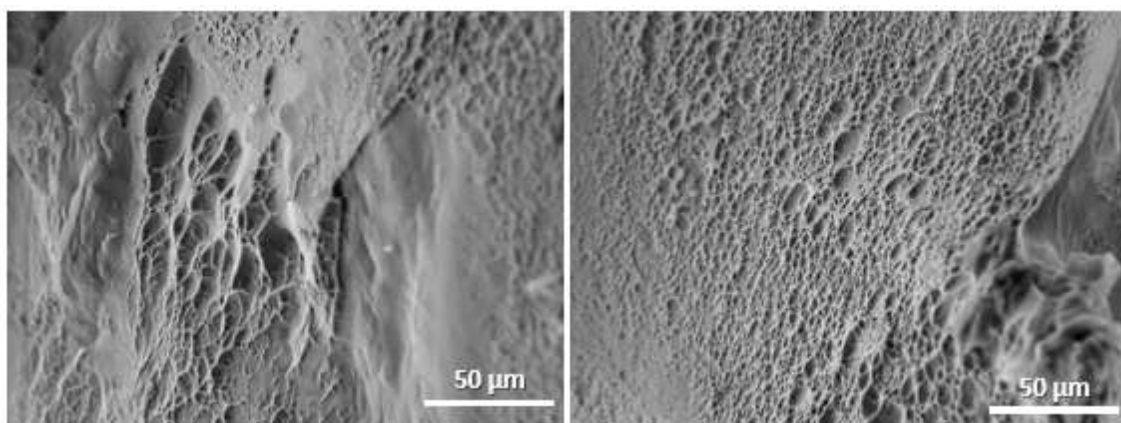


Figura 4.5 Imagens SEM de uma das faces resultantes da fratura do ensaio de tração da amostra soldada

4.2.2 Ciclagem

Tal como referido anteriormente, duas amostras, uma de MB e uma de MS, foram submetidas a ensaios de ciclagem, estando representados os ciclos mais relevantes nas figuras abaixo. Estes ensaios foram limitados a uma extensão máxima de 5 %, uma vez que nos ensaios de tração à fratura, anteriormente analisados, foi verificado o domínio superelástico por parte das duas amostras para esse valor de extensão. De referir, que para os 100 ciclos, as amostras não fraturaram.

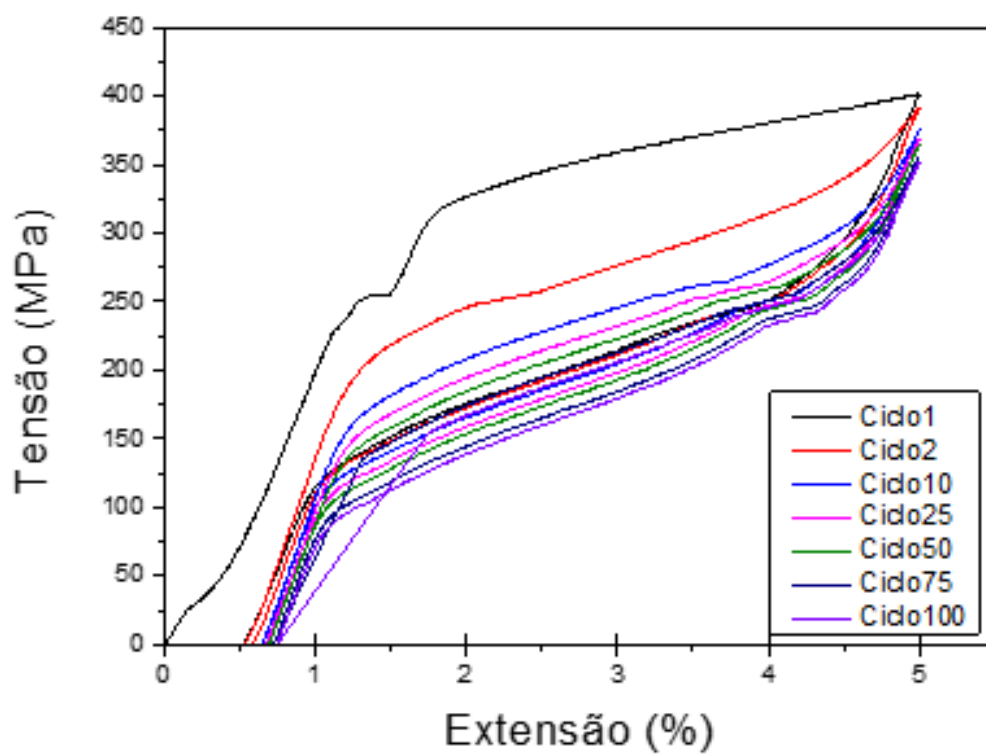


Figura 4.6 Gráfico Tensão-Extensão com os ciclos principais da amostra de material base

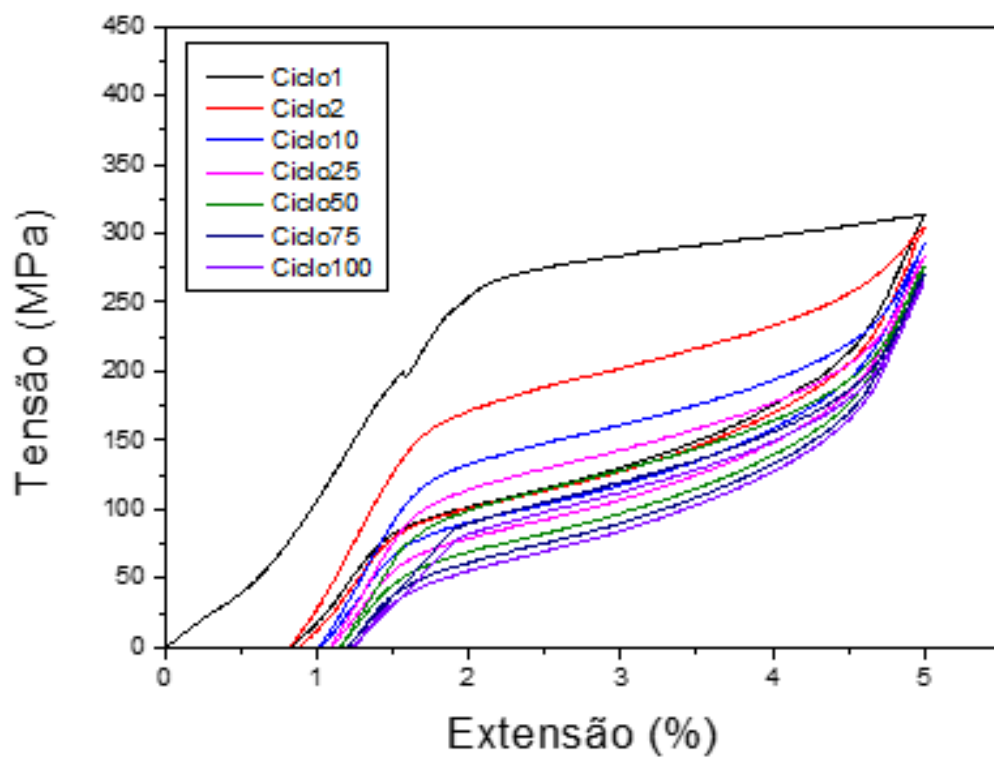


Figura 4.7 Gráfico Tensão-Extensão com os ciclos principais da amostra de material soldado

A amostra MB foi definida como referência uma vez que os valores obtidos foram os esperados, consoante estudos já documentados na literatura [12]. Assim, comparando os dois gráficos pode-se afirmar que o processo de soldadura provoca uma diminuição da tensão máxima e um aumento da extensão irreversível acumulada, como acontece noutras ligas com memória de forma [7,23]. Os valores destes dois parâmetros, para o primeiro e último ciclo, estão apresentados na *Tabela 4.1*.

Tabela 4.1 Valores da tensão máxima e da extensão irreversível acumulada para o primeiro e último ciclo, das duas amostras

CICLO	MATERIAL BASE		MATERIAL SOLDADO	
	Tensão Máxima	Extensão Irrecuperável Acumulada	Tensão Máxima	Extensão Irrecuperável Acumulada
1	401 MPa	0,50 %	313 MPa	0,80 %
100	351 MPa	0,57 %	265 MPa	1,20 %

Para uma melhor análise da ciclagem, foram obtidos vários parâmetros, para cada ciclo: tensão máxima ($\sigma_{\text{máximo}}$); tensão mínima antes da recuperação elástica da austenite ($\sigma_{\text{mínimo}}$); energia absorvida; extensão irreversível acumulada, sendo esta o somatório, ao longo dos ciclos, da extensão irreversível ($\epsilon_{\text{irrecuperável}}$). A figura seguinte esquematiza tais parâmetros, num ciclo padrão.

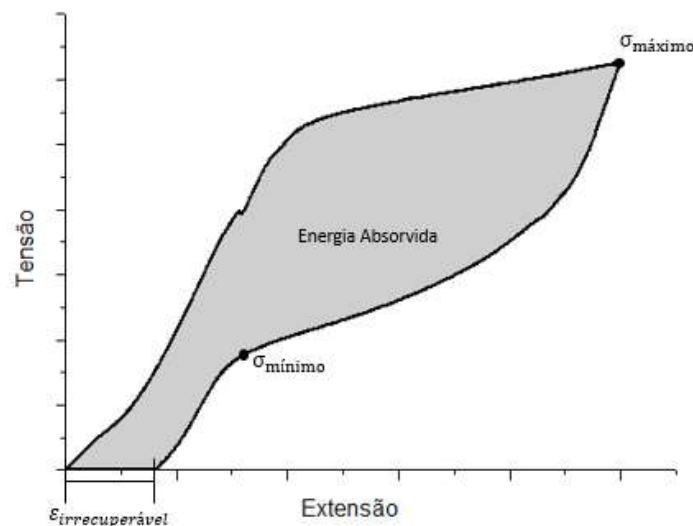


Figura 4.8 Representação dos parâmetros para um ciclo modelo

Energia absorvida

O estudo da energia absorvida tem extrema importância para a avaliação da viabilidade das aplicações do material em estudo.

Pelo gráfico da *Figura 4.9*, observa-se que as curvas estão praticamente sobrepostas o que indica que a soldadura a laser não tem influência significativa na capacidade de o material absorver energia. O comportamento decrescente das curvas é esperado [28] uma vez que a energia absorvida está diretamente relacionada com a fadiga funcional do material no que respeita à superelasticidade [27]. Esta fadiga funcional vai fazer com que a superelasticidade diminua com o decorrer dos ciclos devido à criação de defeitos nas interfaces que provocam a decréscimo na reversibilidade das transformações martensíticas [9]. Nos segundos ciclos das duas amostras, é clara a redução drástica que é justificada como sequela da maior extensão irreversível após o primeiro ciclo [23].

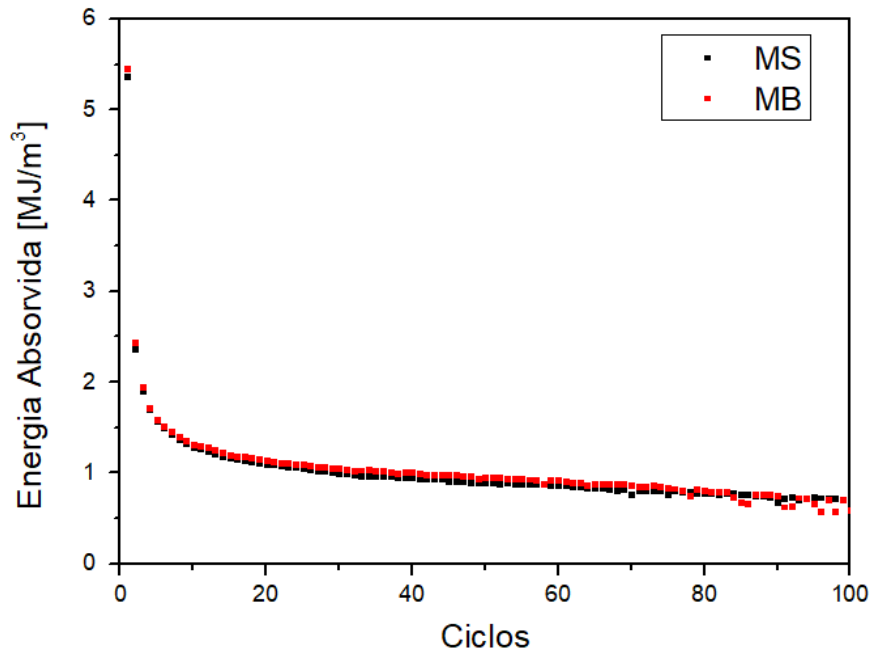


Figura 4.9 Gráfico Energia Absorvida em função dos ciclos para a amostra de material soldado (MS) e para a amostra de material base (MB)

Extensão irreversível acumulada

Quanto à extensão irreversível acumulada, os resultados obtidos apresentaram o comportamento esperado: curvas do tipo logarítmico e a amostra soldada com valores superiores [9], como consta na *Figura 4.10*. O aumento da extensão irreversível acumulada aumenta com o número de ciclos pois a transformação induzida por tensão origina deslocamentos e outros defeitos que tendem a acumular-se [7,9] e também podem ocorrer escorregamentos de deslocamentos na estrutura cristalina causados pelas

deformações plásticas residuais [17,28]. O facto da ZF apresentar uma região com grãos mais pequenos poderá também contribuir para esse aumento da extensão irrecuperável, como reportado para as ligas NiTi [9].

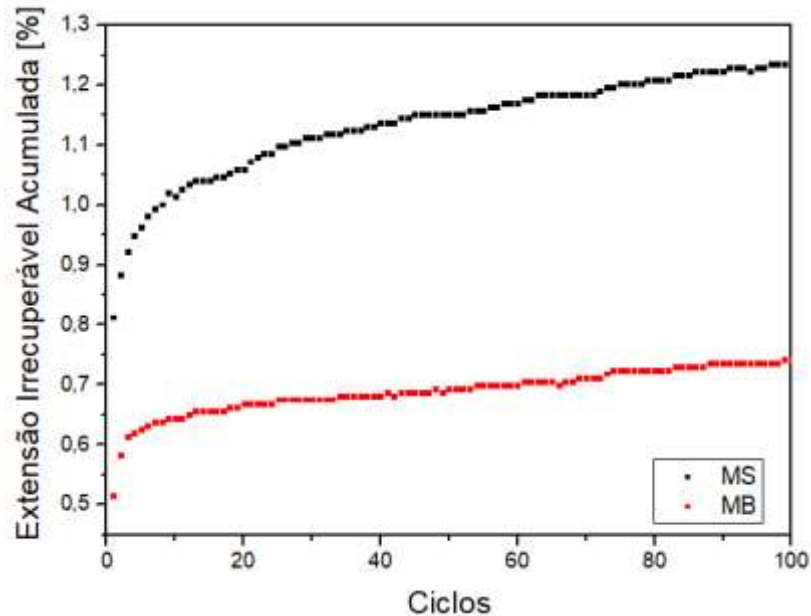


Figura 4.10 Gráfico Extensão Irrecuperável Acumulada em função dos ciclos para a amostra de material soldado (MS) e para a amostra de material base (MB)

Tensão máxima

Os valores da tensão máxima em função dos ciclos, para ambas as amostras, apresentam um comportamento decrescente, como demonstrado na *Figura 4.11*. Isto pode-se verificar devido à degradação que o material sofre depois de várias solicitações, isto é, verifica-se o desenvolvimento de fadiga funcional [7].

A amostra MS apresentar valores inferiores quando comparados aos valores da amostra MB. A liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%) foi desenvolvida, em termos da sua microestrutura de modo a maximizar as suas propriedades. Ou seja, qualquer alteração vai afetar negativamente essa maximização. Desta forma, a soldadura laser provoca esse decréscimo devido à alteração microestrutural na zona de fusão. De mencionar também que a tensão máxima depende da tensão de transformação martensítica. Ou seja, se o patamar de superelasticidade inicia-se a uma tensão mais baixa, a tensão final também vai ser inferior.

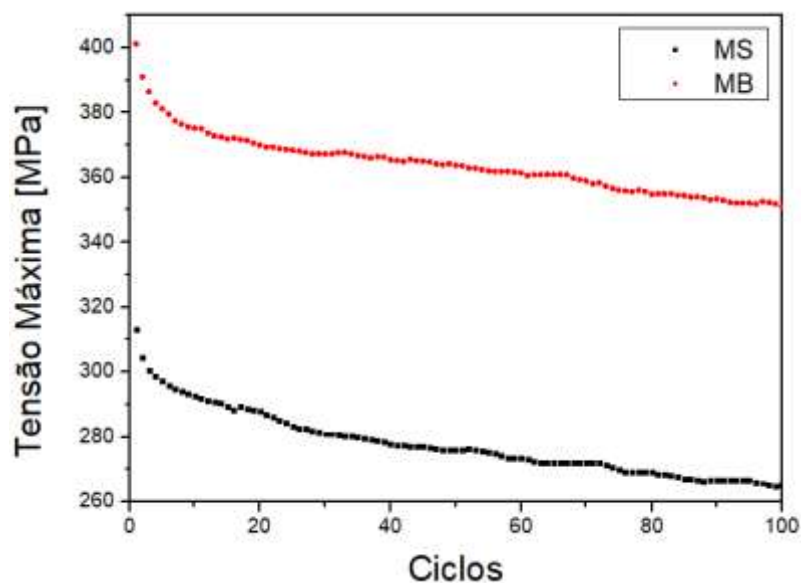


Figura 4.11 Tensão máxima em função dos ciclos para a amostra de material soldado (MS) e para a amostra de material base (MB)

Tensões de transformações

Ao longo dos ciclos, para as duas amostras, é notória a diminuição das tensões de início de transformação de fases, tanto na carga como na descarga.

A diminuição da tensão de início de transformação martensítica induzida por tensão ao longo dos ciclos é comum nas ligas com memória de forma em consequência do desenvolvimento de defeitos e/ou da retenção de núcleos martensíticos, que promovem a transformação martensítica, exigindo assim menores tensões externas [22,23]. A amostra MS apresenta valores de tensão crítica inferiores, para a transformação martensítica induzida por tensão, quando comparado com os valores da amostra MB. Tal pode ser justificado devido à alteração microestrutural que o processo de soldadura laser provoca no material base, como visto no subcapítulo anterior. Essa microestrutura diferente da ZF permite que essa zona atinja o patamar superelástico a um valor de tensão inferior do que o material base [7,27].

Na Figura 4.12, é visível que as duas amostras apresentam um comportamento decrescente, sendo que a amostra de MB exibe valores superiores. Este comportamento decrescente deve-se à presença dos defeitos, já referidos anteriormente, que levam a uma menor tensão externa necessária para as transformações de fases ocorrerem [22,23], e à fadiga funcional que surge depois de sucessivas solicitações [9], como já fundamentado anteriormente.

Mais uma vez, os valores da amostra MS são inferiores. Foi reportado que para outras ligas com memória de forma, nomeadamente as ligas CuAlMn, o patamar de superelasticidade é influenciado pela textura [27].

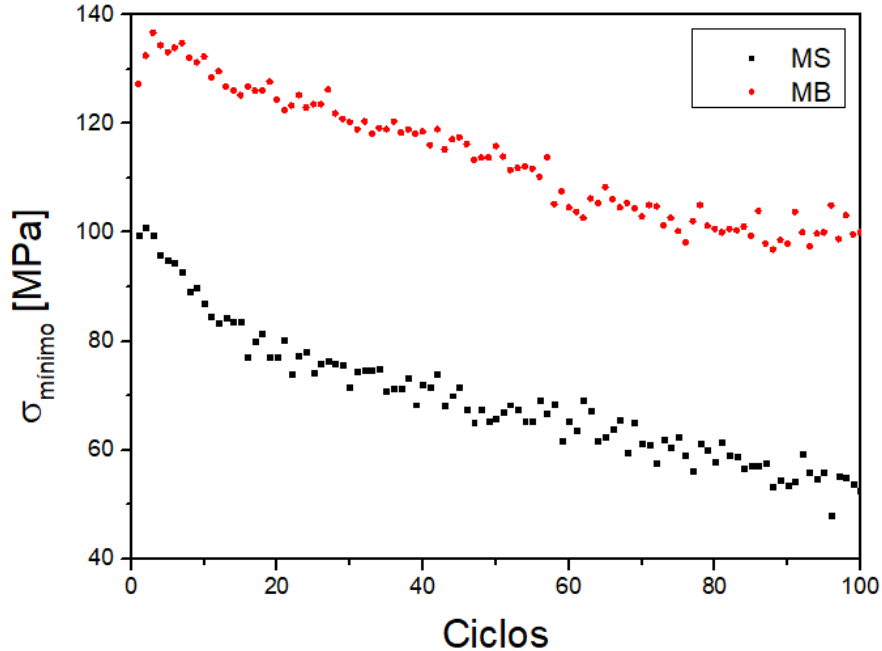


Figura 4.12 Gráfico da Tensão Mínima antes da recuperação elástica da austenite em função dos ciclos para a amostra de material soldado (MS) e para a amostra de material base (MB)

4.2.3 Microdurezas

O ensaio de microdurezas foi apenas realizado a uma amostra soldada, onde foi garantido a medição nas duas zonas distintas e a zona de fusão no centro. Os valores medidos foram utilizados para a obtenção dos seguintes gráficos.

Ambos os gráficos demonstram que não há variações significativas de microdurezas ao longo da amostra. Mais uma vez, confirma-se a não existência de ZTA [21]. A ausência de variações nos valores de microdureza pode-se justificar também pelos grãos da amostra serem grosseiros, ou seja, cada indentação mede aproximadamente um único grão.

Deste modo, pode-se concluir que a microdureza do material não é afetada pelo processo de soldadura apesar de haver alterações microestruturais, como evidenciado por SEM e EBSD.

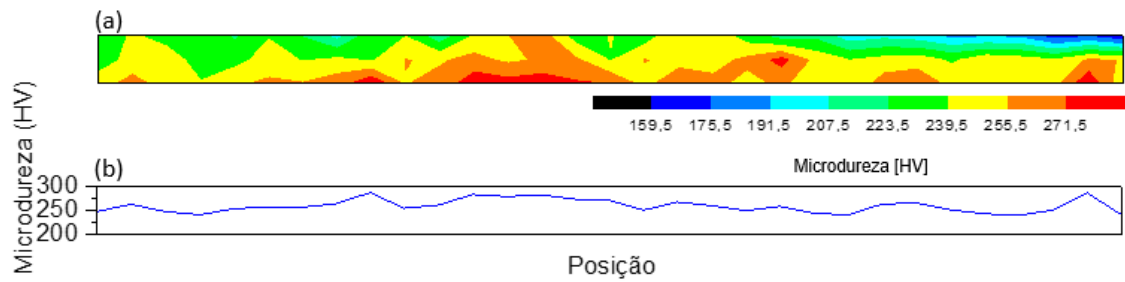


Figura 4.13 (a) Mapa de microdurezas; (b) Valores médios da microdureza em função da posição

4.3 Comparação com a soldadura laser nas NiTi

É importante fazer esta comparação pois o propósito da liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%) é substituir as NiTi na indústria biomédica. A Tabela 4.2 sintetiza essa comparação apresentando alguns resultados reportados na literatura e os resultados obtidos na caracterização realizada.

Tabela 4.2 Consequências da soldadura laser nas ligas NiTi e na liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%)

NiTi	Ti18Zr11Nb3Sn (at.%)
ZTA e ZF apresentam duas fases, martensite e austenite [7,9]	ZF só com fase austenite
Soldadura laser provoca uma grande diferença microestrutural entre ZF (grão grosso) e o MB (grão fino) [7]	MB com grão grosso e ZF com duas zonas diferentes microestruturalmente. Uma região com grãos colunares maiores do que MB e outra região com grãos mais pequenos do que MB
Presença de intermetálicos na ZF que enfraquecem as propriedades mecânicas [7]	Não foram detetados intermetálicos
Não assegurada a preservação da superelasticidade [7]	Amostra soldada apresentou propriedades superelásticas inferiores ao material base
Material soldado com extensão irreversível acumulada superior ao MB [7]	Extensão irreversível acumulada superior no MS
Soldadura a laser provoca diminuição da extensão à fratura [7]	Extensão à fratura inferior na amostra soldada

Tensão de transformação martensítica inferior na amostra soldada [7]	Amostra soldada com tensões de transformação inferiores
Foram reportados os dois tipos de fratura em amostras soldadas, fratura dúctil e fratura frágil [7]	Amostra soldada com fratura dúctil
ZF apresenta diferente dureza do material base [7]	Não foram detetadas variações de dureza ao longo de uma amostra soldada

Podemos, desta forma, constatar que a soldadura laser não deteriora tanto a liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%) como ocorre nas NiTi, sendo um aspeto positivo para a continuação do estudo desta liga para aplicações biomédicas.

5 Conclusões e Perspetivas Futuras

Este trabalho teve como objetivo o estudo dos efeitos da soldadura a laser na liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%) através da caracterização microestrutural e mecânica. Para tal, ensaiaram-se amostras de material base e amostras soldadas. As amostras de material base foram utilizadas como referência. A soldadura foi realizada recorrendo a um laser Nd:YAG.

A caracterização microestrutural foi executada através da técnica de SEM complementada com EBSD e DRX.

Os resultados SEM/EBSD permitiram a observação de uma junta sem defeitos e com uma penetração completa. Também se nota a zona de material base e a zona de fusão. A zona termicamente afetada não se formou por consequência do tratamento térmico a alta temperatura feito no material base antes da soldadura. O material base apresenta uma microestrutura com grão equiaxial, com um tamanho médio de 60 μm , e uma orientação preferencial de (110). A zona de fusão é constituída por duas regiões de diferentes microestruturas por consequência do diferente escoamento do calor dessa zona. Por um lado, uma região é composta por grãos colunares, cujo crescimento inicia-se no material base em direção ao centro da zona de fusão, com um tamanho médio de 150 μm e com a orientação do material base. Por outro lado, a região central é formada por grãos aleatórios com um tamanho médio de 30 μm , orientados na direção (100). Assim sendo, conclui-se que o processo de soldadura laser altera a microestrutura e a textura do material.

Através da técnica de DRX, verificou-se a permanência apenas da fase mãe, austenite, na zona de fusão com uma modificação de textura devido à solidificação induzida pelo processo de soldadura laser.

A caracterização mecânica foi realizada por meio de ensaios de tração à fratura, ensaios de ciclagem e ensaios de dureza.

Nos ensaios de tração à fratura, o material base apresentou uma tensão máxima de 624 MPa e um alongamento à fratura de 20,5 %, enquanto a amostra soldada exibiu os valores de 616 MPa e 12,5 %, respetivamente. Desta forma, constatou-se que a resistência do material não foi afetada, porém, a ductilidade diminui significativamente. Esta alteração deve-se às alterações microestruturais originadas pela soldadura. Ambas as amostras fraturaram de modo dúctil e, uma vez que a amostra soldada fraturou na zona de fusão, as superfícies resultantes foram analisadas por SEM onde se confirmou uma fratura do tipo dúctil com a observação de inúmeras cavidades.

Na ciclagem mecânica, comparando os resultados das duas amostras, constata-se uma redução da tensão máxima e um acréscimo da extensão irrecuperável acumulada como consequência da soldadura laser. A energia absorvida não demonstrou ser afetada pela soldadura, contrariamente às tensões de transformações – a amostra de material soldado

exibiu valores de tensão de transformação inferiores quando comparados com os valores da amostra de material base.

Através dos resultados do ensaio de microdureza Vickers, verificou-se que o processo de soldadura não gerou alterações significativas na dureza do material

Ao comparar-se o efeito da soldadura laser na liga em estudo com o efeito nas ligas NiTi, a liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%) apresenta algumas vantagens, nomeadamente, na zona de fusão, à temperatura ambiente, não possui a fase martensítica e não haver a criação de intermetálicos. Assim sendo, pode-se concluir que a liga Ti18Zr11Nb3Sn (at.%) revela bons indícios para a substituição das NiTi, a nível biomédico.

Em termos de perspetivas futuras, o estudo deveria prosseguir com ensaios de citotoxicidade, uma vez que a liga em estudo tem como objetivo a indústria biomédica. Também poderá ser interessante a realização de ensaios à temperatura corporal e o estudo do efeito de memória de forma. E ainda, realizar o estudo deste trabalho para uma junção dissimilares com aço inoxidável e/ou titânio.

Referências

- [1] S.C. Alloys, Cadmium-Gold Alloys Solid, J. Am. Chem. Soc. 337 (1932).
- [2] M. Ebara, Shape-memory surfaces for cell mechanobiology, Sci. Technol. Adv. Mater. 16 (2015). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/1/014804>.
- [3] W.J. Buehler, J. V. Gilfrich, R.C. Wiley, Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1475–1477. <https://doi.org/10.1063/1.1729603>.
- [4] G.B. KAUFFMAN, I. MAYO, The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications, Chem. Educ. 2 (1997) 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00897970111a>.
- [5] F.J. Gil, J.A. Planell, Shape memory alloys for medical applications, Proc. Inst. Mech. Eng. Part H J. Eng. Med. 212 (1998) 473–488. <https://doi.org/10.1243/0954411981534231>.
- [6] S.K. Patel, B. Behera, B. Swain, R. Roshan, D. Sahoo, A. Behera, Materials Today : Proceedings A review on NiTi alloys for biomedical applications and their biocompatibility, Mater. Today Proc. (2020) 2–5. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.538>.
- [7] J.P. Oliveira, R.M. Miranda, F.M. Braz Fernandes, Welding and Joining of NiTi Shape Memory Alloys: A Review, Prog. Mater. Sci. 88 (2017) 412–466. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.008>.
- [8] J. Seo, Y.C. Kim, J.W. Hu, Pilot study for investigating the cyclic behavior of slit damper systems with recentering shape memory alloy (SMA) bending bars used for seismic restrainers, Appl. Sci. 5 (2015) 187–208. <https://doi.org/10.3390/app5030187>.
- [9] J.P. Oliveira, R.M. Miranda, N. Schell, F.M.B. Fernandes, High strain and long duration cycling behavior of laser welded NiTi sheets, Int. J. Fatigue. 83 (2016) 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2015.10.013>.
- [10] E. Farber, J. Zhu, A. Popovich, V. Popovich, Materials Today : Proceedings A review of NiTi shape memory alloy as a smart material produced by additive manufacturing, Mater. Today Proc. (2020) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.563>.
- [11] M.T.Nogueira, Francisco M. Braz Fernandes, Materiais 2000 - Capítulo 4, n.d.
- [12] J. Fu, A. Yamamoto, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Novel Ti-base superelastic alloys with large recovery strain and excellent biocompatibility, Acta Biomater. 17 (2015) 56–67. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.02.001>.
- [13] K.M. Kim, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of Zr Content on Phase Stability , Deformation Behavior , and Young ' s Modulus in Ti – Nb – Zr Alloys, (2020) 1–14.
- [14] Y.L. Hao, S.J. Li, S.Y. Sun, R. Yang, Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys, Mater. Sci. Eng. A. (2006).

- <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.051>.
- [15] L.L. Pavón, E.L. Cuellar, S.V. Hernandez, I.E. Moreno-Cortez, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of heat treatment condition on microstructure and superelastic properties of Ti₂₄Zr₁₀Nb₂Sn, *J. Alloys Compd.* 782 (2019) 893–898. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.266>.
 - [16] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys, *Acta Mater.* 54 (2006) 2419–2429. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.01.019>.
 - [17] J. Fu, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of annealing temperature on microstructure and superelastic properties of a Ti-18Zr-4.5Nb-3Sn-2Mo alloy, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 65 (2017) 716–723. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.09.036>.
 - [18] I. Khan, *Welding Science and Tecnology*, 2007.
 - [19] A.O. Brien, *Welding Handbook*, 1969. <https://doi.org/10.1007/978-1-349-00324-2>.
 - [20] J.P. Oliveira, F.M.B. Fernandes, N. Schell, R.M. Miranda, Shape memory effect of laser welded NiTi plates, *Funct. Mater. Lett.* 8 (2015) 1–5. <https://doi.org/10.1142/S1793604715500691>.
 - [21] J.P. Oliveira, B. Panton, Z. Zeng, T. Omori, Y. Zhou, R.M. Miranda, F.M. Braz Fernandes, (2)Laser welded superelastic Cu-Al-Mn shape memory alloy wires, *Mater. Des.* 90 (2016) 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.125>.
 - [22] Y.T. Hsu, Y.R. Wang, S.K. Wu, C. Chen, Effect of CO₂ laser welding on the shape-memory and corrosion characteristics of TiNi alloys, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 32 (2001) 569–576. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0073-2>.
 - [23] J.P. Oliveira, Z. Zeng, T. Omori, N. Zhou, R.M. Miranda, F.M.B. Fernandes, Improvement of damping properties in laser processed superelastic Cu-Al-Mn shape memory alloys, *Mater. Des.* 98 (2016) 280–284. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.032>.
 - [24] W.D.J. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering An Introduction*, n.d.
 - [25] J. Zhao, F. Ma, P. Liu, X. Liu, W. Li, D. He, Effects of Co on Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of Ti-Nb-Zr-Co Biological Alloys, *J. Mater. Eng. Perform.* 29 (2020) 3736–3744. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04874-y>.
 - [26] P. Li, Q. Sun, L. Xiao, J. Sun, Tuning the morphology of Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–1Zr alloy: From brittle to ductile fracture, *Mater. Sci. Eng. A.* 769 (2020) 138487. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138487>.
 - [27] J.P. Oliveira, B. Crispim, Z. Zeng, T. Omori, F.M. Braz Fernandes, R.M. Miranda, Microstructure and mechanical properties of gas tungsten arc welded Cu-Al-Mn shape memory alloy rods, *J. Mater. Process. Technol.* 271 (2019) 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.03.020>.
 - [28] M.H. Elahinia, *Shape Memory Alloy Actuators*, 2016

6 Apêndice

6.1 Gráficos tração à fratura

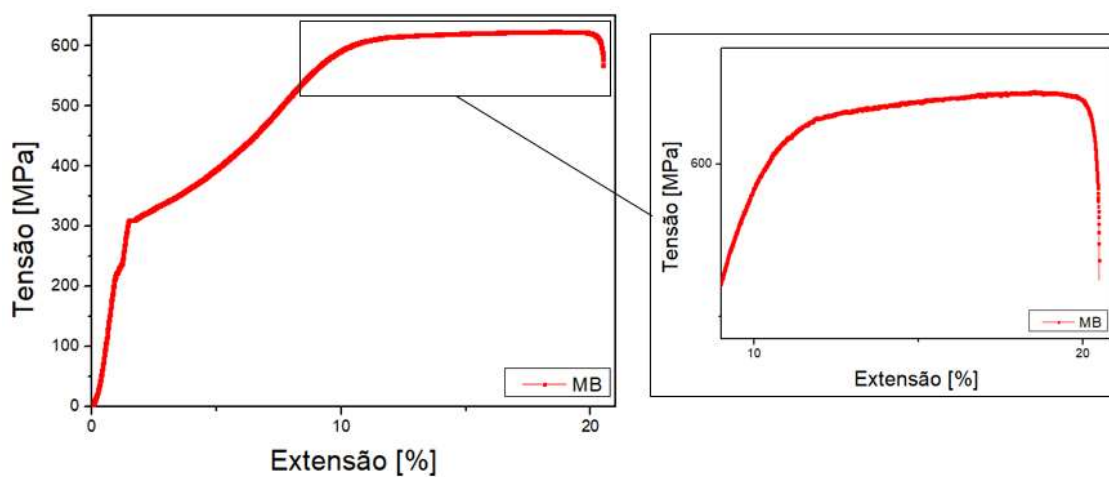


Figura 6.1 Gráfico Tensão em função da Extensão do ensaio de tração da amostra de material base

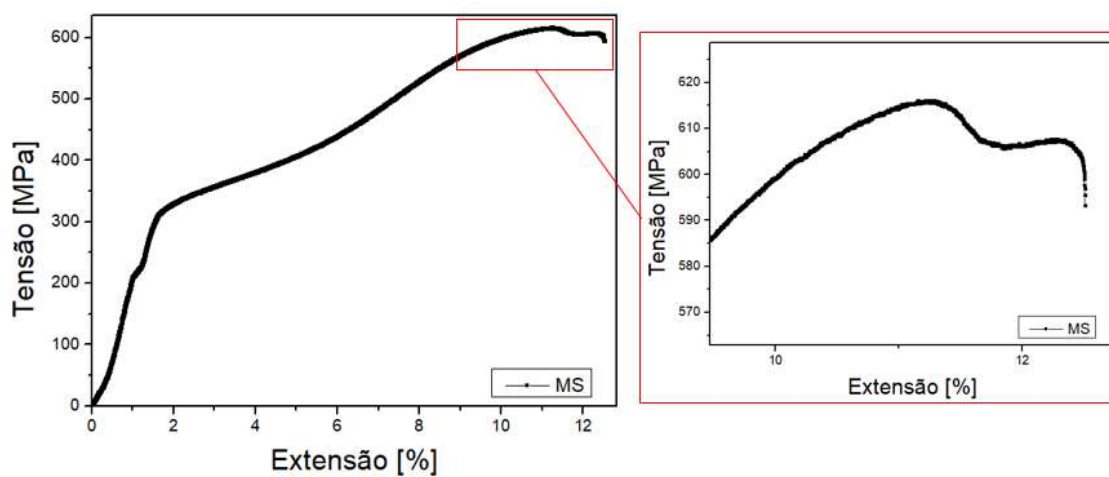


Figura 6.2 Gráfico Tensão em função da Extensão do ensaio de tração da amostra de material soldado